

P軌道原子中の π 電子密度と
その分子の反応性に就いて(第24報, 補充〔4〕)

浅 田 幸 作

On the π Electrons Densities of the Atoms
Which are Belonging to P-Orbits
and On the Reactivities
of the Molecules consisted from these Atoms

(Supplement-4)

Kosaku ASADA

Supplement-4)

On the Atomic Distances and Conjugations.

On the lastly report the reason that the application of Hückel method., to organic unsaturated compounds which contain $>C=C<$, $-C \equiv N$, $N=O$, $C=O$ etc. due to possess. Several amounts of π Electrons in the Atoms of mono-atomic connections.

These π Electrons are produced by shortening of Atomic distances and these shortening due to excite probably neubouring-Atoms of $>C=C<$, $-C \equiv N$ etc. Rationality of application of Hückel method to CNO unsat. Org. compounds will be proved from the Data which calculated by " π -electron only Hückel method".

補充〔4〕原子間距離と共役性

前節で $>C=C<$, $-C \equiv N$ 等を持つ化合物に
Hückel法¹⁾を適用した理由は化合物の構造が何%
かの共役性を持つためと報告した。

この理由を今少し解明するために化合物の原子間
距離と二重結合性との関係を説明する必要がある。
それに就いては井本氏²⁾の原子間距離と二重結合性
とは大体比例すると言う報告がある。

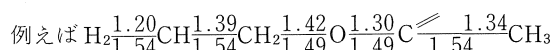
筆者の取上げたC, N, Oを含む化合物は文献に
よると次に示す様に単結合の文献値よりも小さい。

(結合線の上の数字は文献³⁾其他報文から筆者が
適正と考えた値)

結合線の下は単結合距離として報ぜられ
ている値

この値は(原子半径の和 -0.09Δ)⁴⁾の計算
値とは異なる。

注: Δ は電気陰性度の差



この上下の数字の差に相当する何%かの二重結合
が含まれていると考えられる。

従って各原子に何%かの π 電子が生成しており,
その π 電子の間に共鳴が起き各 π 電子は動き易い事
となる。

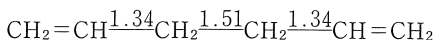
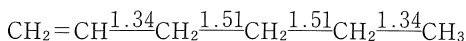
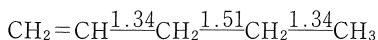
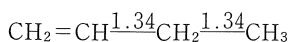
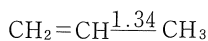
その結果この分子の全原子に何%かの共役性が生
成する事は可能と考えられる。

但し, 末端 $-CH_3$ 基は超共役により π 電子を生成
し同様に働くものと考えられる。

この考え方に従って筆者の取上げた $>C=C<$, $-$
 $C \equiv N$, $>C=O$ $-N=O$ を含む不飽和化合物中の
単結合の部分の原子間距離を記載する。

(これに相当する何%かの π 電子の生成)単位(A)
(A) $>C=C<$ 附加化合物

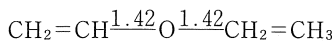
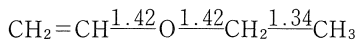
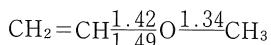
1) アルキルアルキレン系 $>C=C< \text{---} C \text{---}$



$\text{>C}=\text{C}<$ に隣接する原子が活性化され、距離が短かくなると言う文献はなくそれに関しては言及しない。

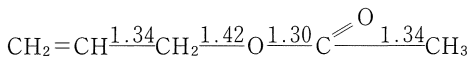
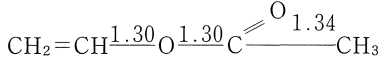
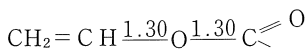
例えば $\text{>C}=\text{C}<-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の第 4 位までは活性化され共鳴の現象が起きると言われている。

2) エーテル系 $\text{>C}=\text{C}<-\text{O}-$



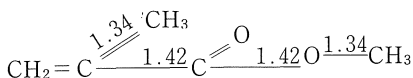
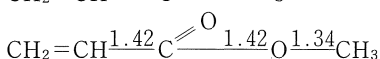
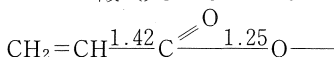
C—O 結合は C—C 結合よりも隣接原子の活性化は小さい様である。

3) 有機酸 $\text{>C}=\text{C}<-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$



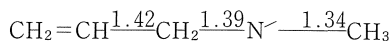
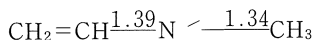
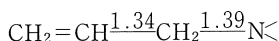
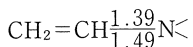
有機酸の C—O はエーテル系の C—O よりも一般に結合距離は小さい様である。

4) アクリル酸 $\text{>C}=\text{C}<-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$



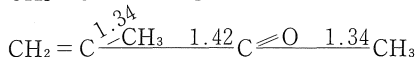
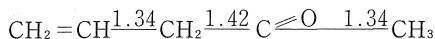
アクリル酸の C—O は有機酸の C—O と余り差はない。

5) アミン $\text{>C}=\text{C}<-\text{N}<$



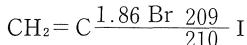
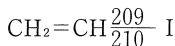
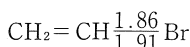
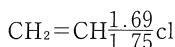
アミンの C—N は有機酸、アクリル酸の C—O と余り大きい差はない。

6) ケトン $\text{>C}=\text{C}<-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$



ケトンも有機酸などと差はない。

7) ハロゲン $\text{>C}=\text{C}<-\text{ハロゲン}$

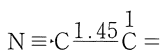
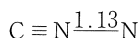
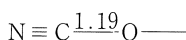
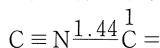


ハロゲンは一般に結合距離の差が極めて小さい。

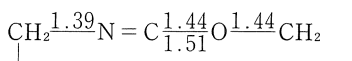
従って π 電子の生成は少なく共役の可能性も極めて少なく Hückel 法の適用は不適当と考えられる。

(B) $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ へ附加化合物

$\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ は $\text{>C}=\text{C}<$ と同様隣接原子の活性化は同じ様に原子の種類により可成り差あり。

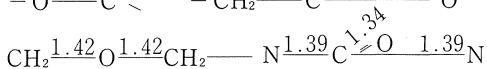
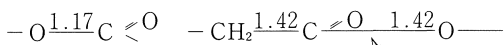


又 $\text{C}=\text{N}$ は環状分子に多く $\text{C}\equiv\text{N}$ より隣接原子を活性化し難く π 電子の生成は少ない。



(C) $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ へ附加化合物

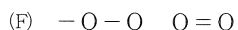
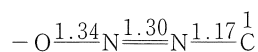
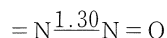
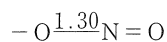
$\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ は酸、ケトン、窒素類などの主要な基として働き隣接原子を活性化する力は強く π 電子の生成は $\text{>C}=\text{C}<$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 同様可成り差が認められる。



(D) $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}-\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$

N 原子は有機アミノ化合物に多く隣接原子への影

響は比較的強い。



O原子は自然界に多く従って他の原子への影響も良く知られているので省略

総括的に隣接原子を比較的強く活性化するのは $\text{C} \equiv \text{N}$ であり次が $\text{>C}=\text{C}<$ となる様である。

以上の原子間距離から重結合にも何%かの二重性がある事は当然であり、その結果生じた π 電子による π 近似の Hückel 法の適用が可能と考えるものである。この考えに基づいて Hückel 法による計算で得られる (Πrr) (自己分極率) ($F r$) (自由原子価) の最高値の位置を別表に掲げるがその位置と実例の先行位置が良く一致する。

この外アクリル系, ケトン系は異節共役系を持つ化合物であり Hückel 法の適用は勿論可能で記述を省略する。

これで Hückel 法適用の可能な事が立証されたと考えるものである。

参考文献

- | 著者 | 書名 | 発行所 |
|-------------------|--|---|
| 1. 米沢 氏外 | 量子化学入門(上) | 化学同人 |
| 2. 井本 稔氏 | 有機電子論(I) | 共立出版 |
| 3. H.J.M Bow
外 | TABLE OF INTER-
ATOMIC DISTANCE
AND CONFIGURA-
TIONS IN MOLEC-
ULES AND IONS | LONDON
THE CHEMICAL
SOCIETY
BURINTON
HOUSE
WI 1958 |
| 4. 久保昌二氏 | 原子価と分子構造 | 丸 善 |
| 5. Beistein | Hand Buch Org.
Chemie
Vierte Auflage | Deutsche Chem.
Gesellschaft |

別表CNO化合物（数字は原子間距離）

	反 応 性		($\pi_{\gamma\gamma}$)	(F_{γ})	実 例	本 報
	イオン反応 (○あり)	ラジカル反応 (×なし)	最高値 の位置	最高値 の位置 (×はなし)	の先行 位 置	(及び5) ※
1. アルキレン系						
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.38}{\text{C}_1\text{C}_2}\text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C_1	ラジカル反応 ×	イオン反応 C_1	15報 (及び5)
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.38}{\text{CH}_2}\overset{1.38}{\text{CH}_2}\text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C_1	ラジカル反応 ×	イオン反応 C_1	同上
$\text{CH}_2-\text{CA}\overset{1.38}{\text{CH}_2}\overset{1.51}{\text{CH}_2}\overset{1.38}{\text{CH}_2}\text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C_1	ラジカル反応 ×	イオン反応 C_1	同上
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.38}{\text{CH}_2}\overset{1.51}{\text{CH}_2}\overset{1.52}{\text{CH}_2}\overset{1.38}{\text{CH}_2}\text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C_1	ラジカル反応 ×	イオン反応 C_1	同上
2. エーテル系						
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.42}{\text{O}}\overset{1.34}{\text{CH}_3}$	○	×	イオン反応 C_1	ラジカル反応 ×	イオン反応 C_1	15報
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.42}{\text{O}}\overset{1.42}{\text{CH}_2}\overset{1.34}{\text{CH}_2}\text{CH}_2$	○	×	イオン反応 C_1	ラジカル反応 ×	イオン反応 C_1	同上
3. アミン系				反		
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}\overset{1.34}{\text{CH}_3}$	×	○	イオン反応 ×	ラジカル反応 C_1	ラジカル反応 C_1	5)
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	○	○	イオン反応 C_1	ラジカル反応 C_1	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	17報
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\overset{1.51}{\text{CH}_3} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	○	○	イオン反応 C_1	ラジカル反応 C_1	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	同上
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.42}{\text{CH}_2}\overset{1.39}{\text{N}}<$	○	○	イオン反応 C_4	ラジカル反応 C_4	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	同上
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.42}{\text{CH}_2}\overset{1.39}{\text{N}}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	○	○	イオン反応 C_2	ラジカル反応 C_1	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_4 C_4	同上
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\overset{1.39}{\text{N}}\overset{1.39}{\text{CH}_3} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix}$	○	○	イオン反応 C_1	ラジカル反応 C_1	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_2 C_1	同上
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}\overset{1.39}{\text{C}}\equiv\text{O}\overset{1.34}{\text{CH}_3}$	○	○	イオン反応 C_1	ラジカル反応 C_7	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	同上 機構?
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}=\text{C}=\text{S}$	○	○	イオン反応 C_1	ラジカル反応 C_6	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	同上 機構?
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.39}{\text{N}}\overset{1.39}{\text{CH}_2}\overset{1.51}{\text{CH}_2}\overset{1.34}{\text{CH}_2}\text{CH}_3$	○	○	イオン反応 C_1	ラジカル反応 C_7	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_7	同上
$\text{HN}\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH}\overset{1.51}{\text{CH}_2} \\ \text{CH}_2\overset{1.51}{\text{CH}_2} \end{smallmatrix}$	○	○	イオン反応 $\text{C}_2=\text{C}_5$	ラジカル反応 $\text{C}_2=\text{C}_5$	イオン ラジカル 反 応 反 応 $\text{C}_1=\text{C}_1$ $\text{C}_1=\text{C}_1$	同上
4. 有機酸ビニール系				反		
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.42}{\text{O}}\overset{1.44}{\text{C}}\leq\text{O}$	×	○	イオン反応 ×	ラジカル反応 C_1	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	11報
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{1.42}{\text{O}}\overset{1.44}{\text{C}}\leq\text{O}\overset{1.34}{\text{CH}_3}$	×	○	イオン反応 ×	ラジカル反応 C_1	イオン ラジカル 反 応 反 応 C_1 C_1	同上

(※ 5 は参考文献の 5)

(受理平成 2 年 2 月 20 日)